

Ref. 4

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—130397

⑮ Int. Cl.³D 21 H 3/38
3/02

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7921—4L
7921—4L

⑯ 公開 昭和59年(1984)7月26日

発明の数 1

審査請求 有

(全 7 頁)

⑮ 流動性の良好なエマルジョン型製紙用汚水性
向上剤

⑰ 特 願 昭59—2348

⑱ 出 願 昭53(1978)1月30日

⑲ 特 願 昭53—9407の分割

⑳ 発 明 者 芝原康夫

京都市左京区下鴨下川原町63—
5

㉑ 発 明 者 岡田昌

長岡京市うぐいす台143

㉒ 発 明 者 野田公彦

京都市山科区大塚元屋敷町11—
12

㉓ 発 明 者 大須賀康雄

京都市東山区今熊野南谷町4—
18

㉔ 発 明 者 富永陽一

京都市山科区辻西浦町41—111

㉕ 出 願 人 三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11番地
の1

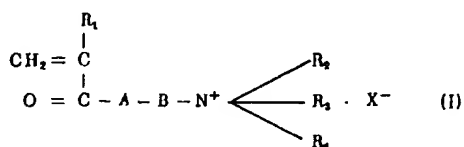
明 細 書

1. 発明の名称

流動性の良好なエマルジョン型製紙用汚水性向
上剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)

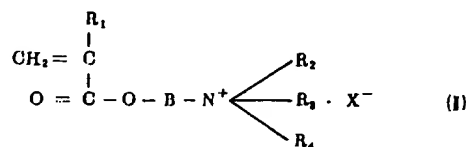


式中、 R_1 はHまたは CH_3 ； R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基、または炭素数2～4のヒドロキシアルキル基； R_4 はH、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のヒドロキシアルキル基またはベンジル基；Aは酸素原子またはN；Bは炭素数1～4のアルキレン基または炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基； X^- はアニオン性対イオンである。

で示される単量体またはこれと他のビニル単量体との混合物からなる単量体の水溶液30～70重量

多と疎水性有機溶剤70～80重量多とを、該疎水性有機溶剤に対して5重量多以上で20重量多未満の量のHLB値が7以上の非イオン界面活性剤の存在下に、乳化分散させ、重合体の1重量多水溶液の粘度が少なくとも100 cpsとなるように重合させてなる流動性の良好なエマルジョン型製紙用汚水性向上剤。

(2) 一般式 (I) で示される単量体が一般式 (II)



式中、 R_1 はHまたは CH_3 ； R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基；または炭素数2～4のヒドロキシアルキル基； R_4 はH、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のヒドロキシアルキル基またはベンジル基；Bは炭素数1～4のアルキレン基または炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基； X^- はアニオン性対イオンである。

で示される単量体である特許請求の範囲第1項記

載のエマルション型製紙用油性向上剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は流動性の良好な重合体エマルション型製紙用薬剤に関する。

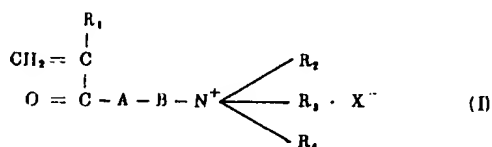
製紙用薬剤としての水溶性ないしは親水性重合体は工業的には粉末状；ペースト状あるいは油中水型エマルション状製品として通常提供されている。これらのうちで油中水型エマルション状製品は前二者に比較して水への分散，溶解が迅速なことで、溶解設備の連続化が容易なことなどの利点を有しており近年注目されている。

しかしながらこれら公知の油中水型エマルション状製品は、水中に均一に分散溶解させるさい、転相促進剤（いわゆるアクチベーター）が必要であつたり、エマルションの流動性が乏しく細管内での輸送が困難であつたり、或いは製品の経日安定性が悪いなどの欠点を有している。

このような点では、本発明における一般式(I)で示される単量体またはこれと他のビニル単量体との混合物（本発明における単量体類という）から

(3)

は、一般式(I)



式中、 R_1 はHまたは CH_3 ； R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基、または炭素数2～4のヒドロキシアルキル基； R_4 はH，炭素数1～4のアルキル基，炭素数2～4のヒドロキシアルキル基，またはベンジル基；Aは酸素原子またはNH；Bは炭素数1～4のアルキレン基または炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基； X^- はアニオン性対イオンである。

で示される単量体またはこれと他のビニル単量体との混合物からなる単量体の水溶液80～70重量％と疎水性有機溶剤70～80重量％とを、該疎水性有機溶剤に対して5重量％以上で20重量％未満の量のHLB値が7以上の非イオン界面活性剤の存在下に、乳化分散させ、重合体の1重量％水溶液の粘度が少なくとも100 cpsとなるように重合させ

(5)

従来の公知技術により乳化重合して製造した油中水型重合体エマルションについても、同様であつた。たとえば、特公昭34-10644には界面活性剤としてHLB値の低い慣用的な油中水型乳化剤を用いて製造する方法が記載されているが、この方法で得られたエマルションはみかけ粘度が高く、流動性に乏しくまた経日安定性も悪い。またこれを水中に均一分散，溶解させるさい、別に界面活性剤などの転相促進剤が必要である。

また特開昭50-72982には、7以上のHLB値を有する界面活性剤を油相の20重量％以上使用して重合体エマルションを製造する方法が記載されているが、この方法で得られた油中水型重合体エマルションもみかけ粘度が高く、エマルションの流動性が乏しい。そのため製造時に強力な攪拌設備が必要であつたり、製品の細管内輸送が困難であるなどの欠点があつた。

本発明者らはこれらの欠点が解消されたエマルション型製紙用油性向上剤について鋭意研究を行つた結果、本発明に到達した。すなわち本発明

(4)

てなる流動性の良好なエマルション型製紙用油性向上剤である。

一般式(I)において、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基または炭素数2～4のヒドロキシアルキル基である。炭素数1～4のアルキル基としては、たとえばメチル基，エチル基， n -またはiso-プロピル基，ブチル基をあげることができる。炭素数2～4のヒドロキシアルキル基としてはたとえば $-CH_2CH_2OH$ ， $-CH_2CH_2CH_2OH$ ， $-CH_2CH(CH_2OH)CH_3$ をあげることができる。 R_4 はH，炭素数1～4のアルキル基，炭素数2～4のヒドロキシアルキル基またはベンジル基であり、該アルキル基、ヒドロキシアルキル基は R_2 、 R_3 の項で説明した基と同じものがあげられる。Bは炭素数1～4のアルキレン基または炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基である。該アルキレン基としてはたとえば $-CH_2CH_2-$ ， $-CH_2CH_2CH_2-$ ， $-CH_2CHCH_2-$ があげられ、該ヒドロキシアルキレン基としてはたとえば $-CH_2CH(OH)CH_2-$ があげられる。 X^- はアニオン性対イオンである。たとえば

(6)

Cl^- , Br^- などのハロゲンイオン, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$, HSO_4^- , H_2PO_4^- , CH_3CO_2^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, CH_3SO_3^- , NO_3^- があげられる。好ましくはハロゲンイオン, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$, HSO_4^- である。

一般式(I)で示される単量体としては下記(1-A)~(4-A)のような単量体があげられる。

(1-A) 第4級窒素含有(メタ)アクリレート〔(メタ)アクリレートとはアクリレート、メタクリレートを指す。以下同様。〕

(I) (メタ)アクリロイロキシアルキルトリアルキルアンモニウム塩たとは2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド, 2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート, 2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリエチルアンモニウムメトサルフェート, 3-(メタ)アクリロイロキシプロピルジメチルエチルアンモニウムメトサルフェートなど

(II) (メタ)アクリロイロキシヒドロキシアルキ

(7)

塩など

(3-A) 第4級窒素含有(メタ)アクリルアミド

(I) (メタ)アクリルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム塩たとは3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド, 2-(メタ)アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなど

(II) (メタ)アクリルアミドヒドロキシアルキルトリアルキルアンモニウム塩たとは3-(メタ)アクリロイルアミノ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド, 3-(メタ)アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなど

(4-A) 第3級窒素含有(メタ)アクリルアミドと酸との塩

(I) ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドの塩たとは2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド塩酸塩, 2-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド硫酸塩など

(9)

ルトリアルキルアンモニウム塩たとは3-メタクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド, 3-メタクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロピルメチルジエチルアンモニウムクロリド, 3-メタクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなど

(2-A) 第3級窒素含有(メタ)アクリレートと酸との塩

(I) ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートの塩たとは2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート硫酸塩, 2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩酸塩など

(II) ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの塩たとは3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート塩酸塩, 3-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート硫酸

(8)

(III) ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミドの塩たとは3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド塩酸塩, 3-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド硫酸塩など

これらの単量体のうち流動性および経日安定性の点から好ましいものは(1-A)または(2-A)の単量体(一般式(I)においてAが酸素原子のもの)であり、さらに好ましくは(1-A)の単量体である。とくに好ましいものは2-メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド, 2-メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェートおよびジメチルアミノエチルメタクリレート硫酸塩である。

上記単量体は窒素原子含有(メタ)アクリレートまたは(メタ)アクリルアミドと4級化剤(メチルクロリド, ジメチル硫酸, ジエチル硫酸, ベンジルクロリドなど)または酸(塩酸, 硫酸, リン酸, 酢酸, パラトルエンスルホン酸など)との

反応により容易に得られる。

本発明において、一般式(I)で示される単量体は必要により他のビニル単量体と併用できる。このような他のビニル単量体としては、一般式(I)の単量体と混合し、かつ水溶液を形成する親水性単量体を使用できる。このような親水性単量体としては、下記(1-B)～(3-B)のような単量体があげられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

(1-B) 親水性の非イオン性ビニル単量体：

(i) カルバモイル基含有単量体たとえば(メタ)アクリルアミド

(ii) 水酸基含有単量体たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；

(2-B) 親水性のカチオン性ビニル単量体：

(i) 第3級窒素原子含有単量体たとえばビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾリン、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート〔ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど〕、ジアルキルアミノアル

キルアクリルアミド〔ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなど〕、モルホリノエチル(メタ)アクリレート；

(ii) 第4級窒素原子含有単量体たとえばジメチルジアルイルアンモニウムクロリドなど

(3-B) 親水性のアニオン性ビニル単量体

(i) カルボキシル基(またはその塩)含有単量体たとえば(メタ)アクリル酸、マレイン酸およびこれらのナトリウム塩など；

(ii) スルホ基(またはその塩)含有単量体たとえば(メタ)アクリロイロキシアミノジメチルエタンスルホン酸ナトリウムなど。これらの単量体のうち好ましいものは(1-B)または(2-B)の単量体であり、とくに好ましいものはアクリルアミド、メタクリルアミドである。

本発明においては、必要があれば油性ビニル単量体を併用することもできる。このような単量体としては芳香族ビニル単量体たとえばスチレン、 α -アルキルスチレン(α -メチルスチレンなど)、

03

不飽和カルボン酸エステルたとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート；ビニルエステルたとえば酢酸ビニル；不飽和ニトリルたとえば(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。

油性ビニル単量体の添加量は、エマルションのみかけ粘度を低くするため単量体全量中で通常30%以下であり、5重量%以下が好ましい。油性単量体はその水に対する溶解性を損わない範囲であれば水溶液の方に配合するとよく、疎水性有機溶剤の方に配合してもさしつかえない。

本発明において、一般式(I)で示される単量体の全単量体中に占める量は通常1重量%以上、好ましくは5～100重量%、さらに好ましくは20～100重量%である。一般式(I)で示される単量体が1重量%未満の場合には、生成エマルションの流動性が悪くなる傾向がある。

また単量体水溶液中における全単量体の濃度は通常10～80重量%、好ましくは40～75重量%

02

である。

本発明で用いられる疎水性有機溶剤としては、疎水性の脂肪族または芳香族炭化水素液体、植物性または動物性の油またはこれらの油の変性油(水素化油、重合油など)があげられる。これらのうちで好ましいものは鯊油、燈油、ナフサ、パラフィン、イソパラフィンなどの脂肪族炭化水素液体、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素液体であり、とくに好ましいものはIPソルベント(出光石油化学㈱製品)、アイソバー(エッソ㈱製品)などのイソパラフィン(沸点：通常160～260℃)である。

本発明において、単量体水溶液と疎水性有機溶剤との割合は単量体水溶液が30～70重量%、疎水性有機溶剤が70～30重量%、好ましくは単量体水溶液が50～65重量%、疎水性有機溶剤が50～35重量%である。疎水性有機溶剤の配合量(油性ビニル単量体が該溶剤中に含まれている場合は両者の合算量)が30重量%未満の場合はエマルションの経日安定性が低下する。また70重量

多をこえるとエマルションの希釈水溶液の均一安定化が困難となる上に価格が高くなり経済的に不利である。

本発明においてHLB値が7以上の非イオン界面活性剤としては、下記(1-C)~(5-C)記載のうち、HLB値が7以上のものがあげられ、これらの1種または2種以上が用いられる。

(1-C) 高級脂肪族アルコールのポリオキシアルキレン誘導体：

C_{8-18} の脂肪族アルコール（ラウリル、セチル、ステアリル、オレイルなどの天然アルコール；オキシアルコール、テグラーアルコールなどの合成アルコール）のポリオキシエチレン誘導体

(2-C) 高級脂肪酸のポリオキシアルキレン誘導体：

C_{8-18} の脂肪酸（ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸など）のポリエチレングリコールモノーまたはジエステル

(3-C) 多価アルコール高級脂肪酸エステルのポ

リオキシアルキレン誘導体：

C_{8-18} の脂肪酸（ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等）と多価アルコールまたはその分子内無水物（グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン）とのエステル（モノー、ジ、トリ、エステル）のポリオキシエチレン誘導体、

(4-C) フェノール類のポリオキシアルキレン誘導体：

フェノール類（アルキル（ C_{8-18} ）フェノール、ジアルキルフェノール、スチレン化フェノール等）のポリオキシエチレン誘導体、

(5-C) 多価アルコール高級脂肪酸エステル：

C_{8-18} の脂肪酸（ラウリン酸等）と4価以上の多価アルコールまたはその分子内無水物（ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン）との部分エステル（モノーエステル）

これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上併用して用いることができる。

これらのうちで、ポリオキシエチレン系非イオ

09

ン界面活性剤が、エマルションのすぐれた外観および安定性の点から好ましい、最も好ましいのは(1-C)の界面活性剤である。

本発明における界面活性剤はHLB値が7以上のものであり、好ましくは8~18さらに好ましくは8~18である。このような界面活性剤は水中油型エマルションを形成する、いわゆる水中油型乳化剤である。本発明において界面活性剤のHLB値はグリフィン(Griffin)氏の方法（界面活性剤便覧 307~309頁）によつて求めることができる。グリフィン氏によるHLB値が7以上のものであれば、それ以外の方法たとえばデービス(Davies)氏の方法では7未満のものでも使用できる。HLB値（グリフィン）が7未満では良好な外観、安定性を有するW/Oエマルションが得られない。HLB値が高すぎる（18より大）とW/Oエマルションが得られ難くなる。

さらに、自己転相性を有するW/Oエマルションを与えるのに好ましい界面活性剤のHLB値は、一般式(II)で示される単量体の単量体全量中に占め

09

るモル多にしたがつて、次の式(III)により求めることができる。

一般式(III)

$$\frac{1.3}{100} h + 7 \leq a \leq \frac{1.3}{100} b + 11 \quad (III)$$

（式中、 a は好ましいHLB値、 h は単量体全量中に占める一般式(II)で示される単量体のモル多を示す）

また、とくに好ましいものは一般式(III)を満足するHLB値を有するポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートである。

本発明において界面活性剤の使用量は疎水性有機溶剤に対して5多（重量）以上（好ましくは8多以上、さらに好ましくは10多以上とくに好ましくは15多以上）で20多未満（好ましくは19多以下さらに好ましくは18多以下）である。界面活性剤の量が20多以上になるとエマルションのみかけ粘度が高くなり、流動性が急激に低下する。界面活

性剤の量が少くなる(5%未満)とエマルションの経日安定性が低下する。

本発明において、単量体水溶液と疎水性有機溶剤とを界面活性剤を用いて混合、乳化分散させる方法は公知の方法でよい。たとえば疎水性有機溶剤に界面活性剤を加え、攪拌しながら単量体水溶液を加える方法、単量体水溶液と疎水性有機溶剤と界面活性剤とを加え、攪拌する方法、疎水性有機溶剤に単量体水溶液と界面活性剤との混合液を攪拌しながら添加する方法があげられる。攪拌のさいの温度はとくに制限なく、たとえば30～70℃である。また攪拌装置も通常の混合装置たとえばプロペラ攪拌機、ホモジナイザー、スタティックミキサーなどを使用することができる。

上述の方法で得られた乳化分散物を重合する方法も公知の方法でよく、たとえば重合触媒、紫外線、放射線などを使用する方法があげられる。重合触媒としては過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイルなどの過酸化化合物系触媒、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルワレロニトリルな

09

こともできる。またこれを水中に加えて希釈する場合にも、転相促進剤などを用いることなく、みかけ粘度の高いものにくらべ極めて迅速に転相でき、作業能率が著しく改善される。使用法としてはそのまままたは水で適当な濃度(重合体濃度で通常0.01～2.0%、好ましくは0.05～1%)に希釈し、水溶性向上とともに歩留り向上の目的で、または分散剤、粘剤として、抄紙工程の任意の段階(フアンピットないしヘッドボックス)で紙料に添加される。また凝集の目的で白水などに添加してもよい。前者の場合の使用量は重合体としてパルプ紙料に対し通常0.005～0.5%、後者の場合は白水に対し通常0.0001～0.1%である。

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

製造例1

3-メタクリロイロキシプロピルジメチルエチルアンモニウムメトサルフェート(M-1)175gおよびアクリルアミド(CM-1)175gを蒸留水230gに溶解し単量体水溶液とした。別に2ℓの

どのアゾ化合物系触媒があげられる。触媒中ではアゾ化合物系触媒が好ましい。触媒の使用量は通常全単量体に対して0.01～0.5重量%でよく、また重合温度は通常85～90℃、好ましくは40～70℃である。重合温度(開始温度)が上記より低くなると良好なエマルションが得られ難くなる。重合は得られる油中水型重合体エマルション中に存在する重合体純分当り1重量%水溶液の粘度が少なくとも100 cps以上(30℃、ブルックフィールド粘度計毎分12回転で測定)、好ましくは200 cps以上になるように行われる。上記粘度が100 cps未満の場合は製紙用薬剤としての性能が充分満足されない。

本発明のエマルション型水溶性向上剤はみかけ粘度が低く、通常、該エマルション中の重合体濃度30重量%で測定して100 cps以下(30℃、ブルックフィールド粘度計毎分12回転で測定)、多くの場合50 cps以下であり、極めて流動性に富むので有利に希釈槽などに移送することができる。また実用上の必要に応じて完全自動化装置を用いる

10

3つ口フラスコにn-ヘキサン360gを入れ、ポリエチレングリコール(MW 600)ジオレエート(HLB値10.4)60g(n-ヘキサンに対して16.7重量%)を溶解して攪拌を続けながら、先に調製した単量体水溶液の1/8量を加え乳化分散させ乳濁液を得た。

この乳濁液に窒素ガスを30分間通じ、水浴上で50℃に保つて攪拌を行いつつ、アゾビスジメチルワレロニトリルの10重量%アセトン溶液(触媒溶液)1mlを加えて重合を開始した。1時間攪拌後残りの単量体水溶液に上記触媒溶液2mlを加えたものを滴下ロートより反応フラスコに滴下した。滴下は2時間を要しさらに1時間攪拌を続けて上記触媒溶液8mlを加えた。50℃で2時間攪拌したのち放冷し、粘度(B型粘度、30℃、12回転毎分、以下同じ)が62 cpsの流動性のある重合体エマルション(本発明品1.)を得た。この重合体純分当り1重量%水溶液の粘度は2300 cpsであつた。

比較品製造例1・2

実施例1と同様の方法で表-1の条件にしたが

つて比較のエマルションを得た。得られた重合体エマルションの粘度および1重量%重合体の水溶液粘度も併せて表-1に記載する。

以下余白

表 - 1

	本発明品	比較品 1	比較品 2
8-メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムサルフェート (g)	175	175	175
アクリルアミド (g)	175	175	175
蒸留水 (g)	280	280	280
ローヘキサン (g)	360	360	360
ポリエチレングリコールジオレエート (HLB 10.4) (g)	60	0	0
エチレングリコールモノスチレート (HLB 3.8) (g)	0	60	0
ソルビタンモノオレエート (HLB 4.3) (g)	0	0	60
アノニジナルクロロニトリル10重量%アセトン溶液 (ml)	6	6	6
重合体エマルションの粘度 (cps, 30°C)	62	1470	5820
1重量%重合体水溶液の粘度 (cps, 30°C)	2800	2060	2240

23

製造例 2

実施例 1 において、単量体水溶液として 2-メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド (M-2) 245 g およびメタクリルアミド (CM-2) 105 g を蒸留水 280 g に溶解した単量体水溶液を使用する以外は製造例 1 と同様に行つて重合体エマルション (本発明品 2) を得た。この重合体エマルションの粘度および 1 重量%重合体水溶液の粘度はそれぞれ 83 cps, 1890 cps であつた。この重合体エマルションは流動性に富んでいた。

実施例 1 および比較料 1 (製紙用 戸水性向上試験)

本発明品製造例、比較品製造例で得られた重合体エマルションを、水で希釈して重合体濃度 0.1% 液を作成した。希釈後一定時間を経たものについて以下の戸水性・歩留試験を行なつた。

中芯原紙抄造工程のヘッドボックス紙料 (紙料濃度 0.8%) を 1000 ml とり、重合体エマルションの水希釈液を添加し、次いでバドル型羽根で 500 r.p.m. (周速 2.0 m/sec) で 80 秒間攪拌した。この紙料の戸水度を C.S.F. 測定器で測定した。また

戸水の SS を測定し、歩留の程度をみた。

以上の結果をまとめて表-2に示す。

表 - 2

重合体エマルション*	添加時期	戸水度 (ml)	戸水の SS (ppm)
本発明品 1	水希釈 60 分後	118	20
本発明品 2	水希釈 60 分後	122	18
比較品 1	水希釈 60 分後	66	290
比較品 2	水希釈 60 分後	68	320
ブランク		60	380

* 添加量は、重合体として紙料の重料に対して 0.08%

表-2に示したように、本発明は製紙用 戸水性向上剤として有効に作用している。一方、比較品は転相性が悪いため有効に作用していない。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

25

26

Translator's Report/Comments

Your ref: C 3152 JP59130397A Your order of (date): 19.12.06

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages which we have corrected or amended:

Page/para/line*	Comment
	3-(Meth)acryloylaminoethyltrimethylammonium methosulphate, which does not have a hydroxyalkyl group, is listed as an example of the (meth)acrylamidohydroxyalkyltrialkylammonium salts of type (3-A) in block (9) of the Japanese text and has been reproduced as such in this translation.

* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

For information purposes only

Japanese Unexamined Patent Application Laid Open
59-130397

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) **Laid Open Patent Application Gazette (A)**

(11) Unexamined Patent Application Laid Open 59-130397

(51) Int. Cl. ³	Recognition	Office Handling
	Code	Number
D 21 H 3/38	101	7921-4L
3/02		7921-4L

(43) Published 26th July 1984

Number of Inventions: One

Request for Examination: Yes

Number of Pages in the Japanese Text: Seven

(54) An emulsion type freeness improving agent for papermaking purposes which has good fluidity

(21) Application Number: 59-2348

(22) Date of Application: 30th January 1978

(62) Application: Division of 53-9407

(72) Inventor: Yasuo SHIBAHARA

63-5 Shimokamo Shimokawabaracho, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Japan

(72) Inventor: Akira OKADA

143 Uguisudai, Nagaokakyo-shi, Japan

(72) Inventor: Kimihiko NODA

11-12 Otsukamoto Yashikicho, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Japan

(72) Inventor: Yasuo OSUGA

4-18 Imagumano Minamidani-cho, Higashiyama-ku, Kyoto-shi, Japan

(72) Inventor: Yoichi TOMINAGA

41-111 Tsujinishiuracho, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Japan

(71) Applicant: Sanyo Kasei Kogyo K.K.

11-1 Ikkyo Nomoto-cho, Higashiyama-ku, Kyoto-shi, Japan

SPECIFICATION

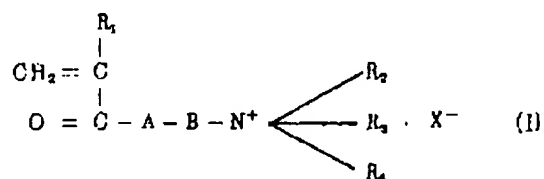
1. Title of the invention

An emulsion type freeness improving agent for papermaking purposes which has good fluidity

2. Scope of the Patent Claims

(1) An emulsion type freeness improving agent for papermaking purposes which has good fluidity obtained by emulsifying and dispersing from 30 to 70 wt% of an aqueous solution of monomer which can be represented by general formula (I) which is indicated below or a monomer comprising a mixture of this and other vinyl monomer and from 70 to 30 wt% of hydrophobic organic solvent in the presence of a non-ionic surfactant of which the HLB value is at least 7 in an amount of at least 5 wt% and less than 20 wt% with respect to the said hydrophobic organic solvent and carrying out polymerization in such a way that the viscosity of a 1 wt% aqueous solution of the polymer is at least 100 cps.

General Formula (I)

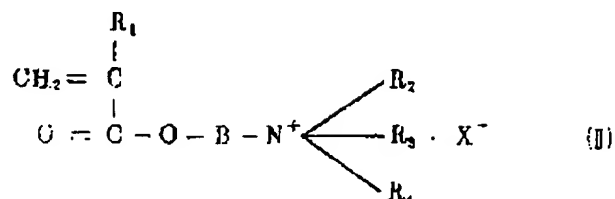


(In this formula R_1 is H or CH_3 ; R_2 and R_3 are each independently an alkyl group which has from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkyl group which has from 2 to 4 carbon atoms; R_4 is H, an alkyl group which has from 1 to 4 carbon atoms, a hydroxyalkyl group which has from 2 to 4 carbon atoms or a benzyl group; A is an oxygen atom or NH; B is an alkylene group which has from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkylene group which has from 2 to 4 carbon atoms; and X^- is an anionic counter-ion.)

(2) An emulsion type freeness improving agent for papermaking purposes, according to Claim 1, in which the monomer represented by general formula (I) is a

monomer which can be represented by general formula (II) indicated below.

General Formula (II)



(In this formula R_1 is H or CH_3 ; R_2 and R_3 are each independently an alkyl group which has from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkyl group which has from 2 to 4 carbon atoms; R_4 is H, an alkyl group which has from 1 to 4 carbon atoms, a hydroxyalkyl group which has from 2 to 4 carbon atoms or a benzyl group; B is an alkylene group which has from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkylene group which has from 2 to 4 carbon atoms; and X^- is an anionic counter-ion.)

3. Detailed Description of the Invention

The invention concerns emulsion type chemicals for papermaking purposes which have good fluidity.

Water-soluble or hydrophilic polymers as chemicals for papermaking purposes are generally supplied as powders, pastes or water-in-oil type emulsion products. From among these, the water-in-oil type emulsion products have been at the forefront in recent years in that they have advantages such as being dispersed and dissolved rapidly in water when compared with the powders and pastes and in that the dissolution facilities are easily rendered continuous.

However, the known water-in-oil emulsion products may require a phase-reversal promoter (a so-called activator) when they are being dispersed and dissolved in water, and the emulsions lack fluidity and so transportation through narrow pipes may be difficult, and there is a further problem in that the stability of the products with the passage of time is poor.

The water-in-oil type polymer emulsions which have

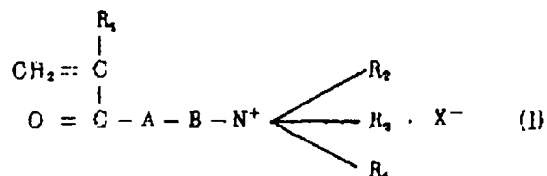
been produced by emulsion polymerization with the known conventional techniques from monomers which can be represented by general formula (I) or a mixture of these with other vinyl monomers (referred to hereinafter as monomers in this invention) are the same in respect of the points outlined above. For example, a method of production using a general water-in-oil type emulsifying agent of low HLB as the surfactant has been disclosed in Japanese Examined Patent Publication 34-10644, but the emulsion obtained with this method has a high apparent viscosity and lacks fluidity and, moreover, the stability of the emulsion with respect to the passage of time is poor. Furthermore, a phase-reversal promoter such as another surfactant is required when the emulsion is being dispersed and dissolved in water.

A method in which a polymer emulsion is produced using a surfactant which has an HLB of at least 7 in an amount of at least 20% of the oil phase has been disclosed in Japanese Unexamined Patent Application Laid Open 50-72982, but again the water-in-oil emulsions obtained with this method have a high apparent viscosity and lack fluidity. Consequently, a powerful stirring facility may be required during production and there is a further disadvantage in that transportation of the product through narrow pipes is difficult.

The inventors have realized the present invention as a result of thorough research carried out in connection with emulsion type freeness improving agents for papermaking purposes with which the abovementioned problems are resolved. That is to say, the invention is an emulsion type freeness improving agent for papermaking purposes which has good fluidity obtained by emulsifying and dispersing from 30 to 70 wt% of an aqueous solution of monomer which can be represented by general formula (I) which is indicated below or monomer comprising a mixture of this with other vinyl monomer and from 70 to 30 wt% hydrophobic organic solvent in

the presence of a non-ionic surfactant of which the HLB value is at least 7 in an amount of at least 5 wt% and less than 20 wt% with respect to the said hydrophobic organic solvent and carrying out polymerization in such a way that the viscosity of a 1 wt% aqueous solution of the polymer is at least 100 cps.

General Formula (I)



(In this formula R_1 is H or CH_3 ; R_2 and R_3 are each independently an alkyl group which has from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkyl group which has from 2 to 4 carbon atoms; R_4 is H, an alkyl group which has from 1 to 4 carbon atoms, a hydroxyalkyl group which has from 2 to 4 carbon atoms or a benzyl group; A is an oxygen atom or NH; B is an alkylene group which has from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkylene group which has from 2 to 4 carbon atoms; and X^- is an anionic counter-ion.)

In General Formula (I), R_2 and R_3 each independently represents an alkyl group which has from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkyl group which has from 2 to 4 carbon atoms. Examples of the alkyl groups which have from 1 to 4 carbon atoms include the methyl group, the ethyl group, the n- or iso-propyl group and the butyl group. Examples of the hydroxyalkyl groups which have from 2 to 4 carbon atoms include $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2CH_2OH$ and $-CH_2CH(CH_2OH)CH_3$. R_4 is H, an alkyl group which has from 1 to 4 carbon atoms, a hydroxyalkyl group which has from 2 to 4 carbon atoms or a benzyl group, and the said alkyl groups and hydroxyalkyl groups are the same as the groups described as such groups in connection with R_2 and R_3 . B is an alkylene group which has from 1 to 4 carbon atoms or a hydroxyalkylene group which has from 2 to 4

carbon atoms. Examples of the said alkylene groups include $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-$, and examples of the said hydroxyalkylene groups include $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$. X^- is an anionic counter-ion. Examples include halogen ions such as Cl^- and Br^- , $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$, HSO_4^- , H_2PO_4^- , CH_3CO_2^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, CH_3SO_3^- and NO_3^- . The halogen ions, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ and HSO_4^- are preferred.

The monomers which can be represented by general formula (I) are monomers such as (1-A) to (4-A) indicated below.

(1-A) Quaternary nitrogen containing (meth)acrylates [Here and hereinafter (meth)acrylate signifies acrylate or methacrylate]:

(i) (Meth)acryloyloxyalkyltrialkylammonium salts, such as, for example 2-(meth)acryloyloxyethyltrimethylammonium chloride, 2-(meth)acryloyloxyethyltrimethylammonium methosulphate, 2-(meth)acryloyloxyethyltriethylammonium chloride and 3-(meth)acryloyloxypropyldimethylethylammonium chloride.

(ii) (Meth)acryloyloxyhydroxyalkyltrialkylammonium salts, such as, for example 3-methacryloxy-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride, 3-methacryloyloxy-2-hydroxypropylmethyldiethylammonium chloride and 3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyltrimethylammonium methosulphate

(2-A) Salts of acids and tertiary nitrogen containing (meth)acrylates:

(i) Salts of dialkylaminoalkyl (meth)acrylates such as, for example, 2-dimethylaminoethyl (meth)acrylate sulphuric acid salt and 2-diethylaminoethyl (meth)acrylate hydrochloric acid salt.

(ii) Salts of dialkylaminoalkyl (meth)acrylates such as, for example, 3-dimethylamino-2-hydroxypropyl (meth)acrylate hydrochloric acid salt and 3-diethylamino-2-hydroxypropyl (meth)acrylate sulphuric acid salt.

(3-A) Quaternary nitrogen containing (meth)acrylamides:

(i) (Meth)acrylamidoalkyltrialkylammonium salts such

as, for example, 3-acrylamidopropyltrimethylammonium chloride and 2-(meth)acryloylaminoethyltrimethylammonium methosulphate.

(ii) (Meth)acrylamidohydroxyalkyltrialkylammonium salts such as, for example, 3-(meth)acryloylamino-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride and 3-(meth)acryloylaminoethyltrimethylammonium methosulphate.

(4-A) Salts of acids and tertiary nitrogen containing (meth)acrylamides:

(i) Salts of dialkylaminoalkyl(meth)acrylamides such as, for example, 2-dimethylaminoethyl(meth)acrylamide hydrochloric acid salt and 2-diethylamnopropyl(meth)acrylamide sulphuric acid salt.

(ii) Salts of dialkylaminohydroxyalkyl(meth)acrylamides such as, for example, 3-dimethylamino-2-hydroxypropyl(meth)acrylamide hydrochloric acid salt and 3-diethylamino-2-hydroxypropyl(meth)acrylamide sulphuric acid salt.

From among these monomers the monomers of (1-A) and (2-A) (the monomers where A is general formula (I) is an oxygen atom) are preferred from the viewpoints of fluidity and stability with respect to the passage of time, and the monomers of (1-A) are the most desirable. 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride, 2-methacryloyloxyethyltrimethylammonium methosulphate and dimethylaminoethyl methacrylate sulphuric acid salt are especially desirable.

The abovementioned monomers can be obtained easily by reacting a nitrogen atom containing (meth)acrylate or (meth)acrylamide with a quaternizing agent (such as, for example, methyl chloride, dimethyl sulphate, diethyl sulphate or benzyl chloride) or with an acid (such as, for example, hydrochloric acid, sulphuric acid, phosphoric acid, acetic acid or p-toluenesulphonic acid).

In this invention the monomer represented by general formula (I) can be used conjointly with other vinyl monomers, as required. Hydrophilic monomers which mix with monomers of general formula (I) and

which form aqueous solutions can be used as other vinyl monomers of this type. The monomers shown in (1-B) to (3-B) below are examples of such hydrophilic monomers, and one or a combination of two or more of these, can be used.

(1-B) Hydrophilic non-ionic vinyl monomers:

(i) Carbamoyl group containing monomers, for example, (meth)acrylamide

(ii) Hydroxyl group containing monomers, for example, hydroxyethyl (meth)acrylate

(2-B) Hydrophilic cationic vinyl monomers:

(i) Tertiary nitrogen atom containing monomers, for example, vinylpyrrolidone, vinylpyridine, vinylimidazoline, dialkylaminoalkyl (meth)acrylates (such as dimethylaminoethyl (meth)acrylate and the like) dialkylaminoalkylacrylamides (such as dimethylaminoethyl(meth)acrylamide and the like) and morpholinoethyl (meth)acrylate.

(ii) Quaternary nitrogen atom containing monomers, such as, for example, dimethyldiallylammonium chloride.

(3-B) Hydrophilic anionic vinyl monomers:

(i) Carboxyl group (or a salt thereof) containing monomers such as, for example, (meth)acrylic acid, maleic acid and the sodium salts of these acids.

(ii) Sulphonic acid group (or a salt thereof) containing monomers such as, for example, (meth)acryloyloxyaminodimethylethanesulphonic acid sodium salt. The monomers of (1-B) or (2-B) are preferred from among these monomers, and acrylamide and methacrylamide are very desirable.

In this invention oil-soluble vinyl monomers can also be used conjointly, if required. Examples of monomers of this type include styrene, α -alkylstyrenes (such as α -methylstyrene), unsaturated carboxylic acid esters such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate and 2-ethylhexyl (meth)acrylate, vinyl esters such as vinyl acetate, and unsaturated nitriles such as (meth)acrylonitrile.

The amount of oil-soluble vinyl monomer added is

generally not more than 30% of the total monomer so that the apparent viscosity of the emulsion is low, and not more than 5 wt% is preferred. The oil-soluble monomer is best compounded with the aqueous solution provided that it is within the range where the solubility in water has not been lost, or of course it can be compounded in the hydrophobic organic solvent.

In this invention, the amount of monomer which can be represented by general formula (I) in the whole of the monomer is generally more than 1 wt%, preferably from 5 to 100 wt%, and most desirably from 20 to 100 wt%. In those cases where there is less than 1 wt% of monomer which can be represented by general formula (I) the fluidity of the emulsion produced tends to be poor.

Furthermore, the concentration of the whole of the monomer in the monomer aqueous solution is generally from 10 to 80 wt%, and preferably from 40 to 75 wt%.

Hydrophobic aliphatic or aromatic hydrocarbons, vegetable and animal oils and modified forms of these oils (hydrogenated oils, polymerized oils and the like) can be cited as hydrophobic organic solvents which can be used in the invention. From among these the aliphatic hydrocarbons such as mineral oil, lamp oil, naphtha, paraffins and isoparaffins and aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene are preferred, and from among these the isoparaffins (boiling point generally of from 160 to 260°C) such as IP Sorbate (product of the Idemitsu Sekiyu Kagaku Co.) Isobar (product of the Esso Co.) or the like are especially desirable.

In this invention the proportions of monomer aqueous solution and hydrophobic organic solvent are from 30 to 70 wt% monomer aqueous solution and from 70 to 30 wt% hydrophobic organic solvent, and preferably from 50 to 65 wt% monomer aqueous solution and from 50 to 35 wt% hydrophobic organic solvent. In those cases where the amount of hydrophobic organic solvent compounded (and in those cases where an oil-soluble

vinyl monomer is included in the said solvent the total amount of both) is less than 30 wt% the stability with respect to the passage of time of the emulsion is reduced. Furthermore, if it exceeds 70 wt% then it is difficult to stabilize uniformly a dilute aqueous solution of the emulsion, and the cost is also high and this is disadvantageous in economic terms.

The non-ionic surfactants of which the HLB value is at least 7 from among those described in (1-C) to (5-C) below can be cited as non-ionic surfactants of which the HLB value is at least 7 of this invention, and one or two or more of these, can be used.

(1-C) Polyoxyalkylene derivatives of higher aliphatic alcohols:

The polyoxyethylene derivatives of C₈₋₂₄ aliphatic alcohols (natural alcohols such as lauryl, cetyl, stearyl and oleyl alcohols and synthetic alcohols such as oxoalcohols and Ziegler alcohols for example).

(2-C) Polyoxyalkylene derivatives of higher fatty acids:

The polyethylene glycol mono- or di-esters of C₈₋₂₄ fatty acids (such as lauric acid, palmitic acid, stearic acid and oleic acid for example).

(3-C) Polyoxyalkylene derivatives of polyhydric alcohol fatty acid esters:

The polyoxyethylene derivatives of the esters (mono-, di- or tri-esters) of C₈₋₂₄ fatty acids (such as lauric acid, palmitic acid, stearic acid and oleic acid for example) and polyhydric alcohols or intra-molecular anhydrides thereof (such as glycerine, pentaerythritol, sorbitol, or sorbitan).

(4-C) Polyoxyalkylene derivatives of phenols:

The polyoxyethylene derivatives of phenols (such as the C₈₋₂₄ alkylphenols, dialkyl phenols and styrenated phenols for example).

(5-C) Polyhydric alcohol higher fatty acid esters:

The partial esters (mono-esters) of C₈₋₁₄ fatty acids (such as lauric acid) and polyhydric alcohols which have at least four hydroxyl groups or intra-

molecular anhydrides thereof (such as pentaerythritol, sorbitol and sorbitan).

These surfactants can be used individually, or two or more can be used conjointly.

From among these surfactants the polyoxyethylene based non-ionic surfactants are preferred from the viewpoints of the excellent appearance and stability of the emulsion, and the surfactants of (1-C) are the most desirable.

The surfactant in this invention is a surfactant of which the HLB value is at least 7, preferably from 8 to 18 and most desirably from 8 to 13. Surfactants of this type are so-called oil-in-water emulsifying agents which form oil-in-water type emulsions. The HLB value of a surfactant in this invention can be obtained using the Griffin method (Surfactant Handbook, pages 307 to 309). Provided that the HLB value according to Griffin is 7 or above, surfactants where it is less than 7 according to other methods, such as the Davies method for example, can be used. If the HLB value (Griffin) is less than 7 then a W/O emulsion which has a good appearance and stability is not obtained. If the HLB value is too high (above 18) then it is difficult to obtain a W/O emulsion.

Moreover, the HLB value of the preferred surfactant for giving a W/O emulsion which has auto-phase reversal properties is related to the mol% of monomer which can be represented by general formula (I) in the whole of the monomer and it can be obtained by means of formula (III) indicated below.

$$\frac{1.3}{100} b + 7 \leq a \leq \frac{1.3}{100} b + 11 \quad (\text{III})$$

(In this formula, a is the preferred HLB value and b is the mol% of monomer which can be represented by general formula (I) in the whole of the monomer.)

Furthermore, polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene cetyl

ether, polyethylene glycol mono-laurate and polyethylene glycol di-stearate which have LBV values which satisfy general formula (III) are especially desirable.

The amount of surfactant used in this invention is at least 5% (by weight) (and preferably at least 8%, more desirably at least 10% and most desirably at least 15%) and not more than 20% (and preferably not more than 19% and most desirably not more than 18%) with respect to the hydrophobic organic solvent. If the amount of surfactant is above 20% then the apparent viscosity of the emulsion is high and the fluidity falls markedly. If the amount of surfactant is low (less than 5%) then the stability of the emulsion with respect to the passage of time is reduced.

In this invention a known method can be adopted for mixing and emulsifying and dispersing the monomer aqueous solution and the hydrophobic organic solvent. For example, there are methods in which the surfactant is added to the hydrophobic organic solvent and the monomer aqueous solution is added, with stirring, methods in which the monomer aqueous solution, hydrophobic organic solvent and surfactant are mixed together, with stirring, and methods in which a liquid mixture of the monomer aqueous solution and the surfactant is added to the hydrophobic organic solvent, with stirring. No particular limitation is imposed upon the temperature at the time of stirring and it may be, for example, from 30 to 70°C. Furthermore, the usual stirring apparatus, such as a propeller type stirrer, a homogenizer, a static mixer or the like, can be used for the stirring apparatus.

The method of polymerizing the emulsified dispersion obtained by means of the methods described above may be a known method and, for example, methods in which a polymerization catalyst, ultraviolet light or radiation is used can be adopted. Examples of polymerization catalysts include ammonium persulphate, peroxide catalysts such as benzoyl peroxide and azo-

compound based catalysts such as azobisisobutyronitrile and azobisdimethylvaleronitrile. From among these catalysts the azo-compound based catalysts are preferred. The amount of catalyst used is generally from 0.01 to 0.5 wt% with respect to the monomer and the polymerization temperature is generally from 35 to 90°C, and preferably from, 40 to 70°C. If the polymerization temperature (start temperature) is lower than the range indicated above then it is difficult to obtain a good emulsion. The polymerization is carried out until the viscosity of a 1 wt% aqueous solution of the pure polymer fraction which is present in the water-in-oil type polymer emulsion obtained is at least 100 cps (measured at 30°C with a Brookfield viscometer at 12 revolutions per minute) and preferably at least 200 cps. In those cases where the abovementioned viscosity is less than 100 cps the performance as a chemical for papermaking purposes is unsatisfactory.

The emulsion type freeness improving agents of this invention have a low apparent viscosity and, when measured with a polymer concentration in the said emulsion of 30 wt%, the apparent viscosity is not more than 100 cps (measured at 30°C with a Brookfield viscometer at 12 revolutions per minute) and in many cases it is less than 50 cps, and since the emulsions are very fluid they can be transported conveniently into a dilution tank for example. Furthermore, completely automated apparatus can be used in accordance with the practical requirements. Furthermore, in those cases where dilution is achieved by adding water, phase reversal occurs very rapidly when compared with the materials which have a high apparent viscosity without the use of phase reversal promoter and the operational efficiency is markedly improved. In terms of the method of use they can be used as they are or after dilution with water to an appropriate concentration (generally a polymer concentration of from 0.01 to 2.0%, and preferably of from 0.05 to 1%) with addition to the paper material

being made at any stage during the papermaking process (from the fan pit to the head box) with a view to improving the freeness and improving the yield or as a dispersion agent or binding agent. Furthermore, they may be added to the white water for the purpose of coagulation. The amount used in the former case is generally from 0.005 to 0.5% as polymer with respect to the pulp paper material and in the latter case the amount used is generally from 0.0001 to 0.1% with respect to the white water.

The invention is described in more detail below by means of illustrative examples, but the invention is not limited by these illustrative examples.

Example of Production 1

175 g of 3-methacryloyloxypropyldimethylethylammonium methosulphate (M-1) and 175 g of acrylamide (CM-1) were dissolved in 230 g of distilled water to prepare a monomer aqueous solution. Separately, 360 g of n-hexane were introduced into a three-necked flask of capacity 2 litres, 60 g of polyethylene glycol (MW 600) di-oleate (HLB value 10.4) (16.7 wt% with respect to the n-hexane) were dissolved and, while still stirring, one third of the monomer aqueous solution which had been prepared beforehand was added and emulsified and dispersed and a liquid emulsion was obtained.

Nitrogen gas was passed through the liquid emulsion for 30 minutes and then, while the emulsion was being stirred and maintained at 50°C on a water bath, 1 ml of a 10% azobisdimethylvaleronitrile acetone solution (catalyst solution) was added and polymerization was initiated. After stirring for 1 hour, 2 ml of the abovementioned catalyst solution were added to the remainder of the monomer aqueous solution and the mixture was added dropwise from a dropping funnel into the reaction flask. The dropwise addition required a period of 2 hours and the stirring was subsequently continued for a further period of 1 hour and then 3 ml of the abovementioned catalyst

solution were added. After stirring for a further 2 hours at 50°C the mixture was left to cool and a fluid polymer emulsion (Product of the Invention 1) of viscosity (B-type viscosity, 30°C, 12 revolutions per minute, same hereinafter) 62 cps was obtained. The viscosity of a 1 wt% aqueous solution of the polymer pure fraction was 2300 cps.

Comparative Examples of Production 1 and 2

Comparative emulsions were obtained with the same method as in Example 1 under the conditions shown in Table 1. The viscosities of the polymer emulsions obtained and the viscosities of the 1 wt% polymer aqueous solutions are also shown in Table 1.

Table 1

	Product of the Invention	Comparative Product 1	Comparative Product 2
3-Methacryloyloxypropyldi- methylethylammonium metho- sulphate (g)	175	175	175
Acrylamide (g)	175	175	175
Distilled water (g)	230	230	230
n-Hexane (g)	360	360	360
Polyethylene glycol di- oleate (HLB 10.4) (g)	60	0	0
Ethylene glycol mono- stearate (HLB 3.8) (g)	0	60	0
Sorbitan mono-oleate (HLB 4.3) (g)	0	0	60
Azobisdimethylvaleronitrile 10 wt% acetone solution (ml)	6	6	6
Viscosity of the polymer emulsion (cps, 30°C)	62	1470	5320
Viscosity of the 1 wt% polymer aqueous solution (cps, 30°C)	2300	2060	2240

Example of Production 2

A polymer emulsion (Product of the Invention 2) was obtained by carrying out the same procedure as in Example of Production 1 except that a monomer aqueous solution obtained by dissolving 245 g of 2-methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride (M-2) and 105 g of methacrylamide (CM-2) in 230 g of distilled water was used for the monomer aqueous

solution used in Example 1. The viscosity of this polymer emulsion and the viscosity of the 1 wt% polymer aqueous solution were 83 cps and 1890 cps respectively. The polymer had good fluidity.

Example 1 and Comparative Example 1 (Papermaking Freeness Improvement Tests)

The polymer emulsion products obtained in the examples of production of this invention and the comparative examples of production were diluted with water to prepare liquids with a polymer concentration of 0.1%. Liquids which had stood for a fixed period of time after dilution were used in the freeness and yield tests outlined below.

Head box paper material (1000 ml, paper material concentration 0.8%) from a central wick base paper papermaking process was taken, the water-diluted polymer emulsion was added and then the mixture was stirred for 30 seconds at 500 r.p.m. with a paddle-type stirrer (circumferential speed 2.0 m/sec.). The freeness of the paper material was measured with a C.S.F measuring device. Furthermore, the SS of the filtered water was measured and the extent of the yield was observed.

A summary of the results obtained is shown in Table 2.

Table 2

Polymer Emulsion*	Addition Time	Freeness (ml)	Filtered Water SS (ppm)
Product of the Invention 1	60 minutes after dilution with water	118	20
Product of the Invention 2	60 minutes after dilution with water	122	18
Comparative Product 1	60 minutes after dilution with water	66	290
Comparative Product 2	60 minutes after dilution with water	68	320
Blank		60	380

*: The amount added was 0.08% as polymer with respect to the weight of paper material.

- 18 -

As shown in Table 2, the invention can be used effectively as a freeness improving agent for papermaking purposes. On the other hand, the comparative products could not be used effectively because the phase reversal properties were poor.

Applicant: Sanyo Kasei Kogyo K.K.